

(22)

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10287716 A**

(43) Date of publication of application: 27 . 10 . 98

(51) Int. Cl. **C08F265/06**
C04B 26/06
C08F 2/44
C08F 4/34
C08F220/14
C08F220/18
// C04B111:54

(21) Application number: 09095714

(22) Date of filing: 14 . 04 . 97

(71) Applicant: MITSUBISHI RAYON CO LTD

(72) Inventor: KOYANAGI SEIYA
 YONEKURA KATSUMI
 SAEKI SHINJI
 KISHIMOTO YUICHIRO

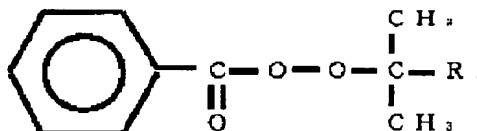
(54) ACRYLIC RESIN COMPOSITION, ACRYLIC
 PREMIX, ACRYLIC SEC OR BMC, AND
 PRODUCTION OF ACRYLIC ARTIFICIAL MARBLE

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acrylic resin compsn. with a high dimensional stability by compounding methyl methacrylate or a (meth)acrylic monomer mixture, polymethyl methacrylate or an acrylic copolymer, and an org. peroxide curative.

SOLUTION: This resin compsn. comprises 30-90 wt.% methyl methacrylate or (meth)acrylate monomer mixture (A), 10-70 wt.% polymethyl methacrylate or acrylic copolymer having a wt. average mol.wt. of 15,000-300,000 (B), and a curative (C) represented by the formula (wherein R₁ is 2-6C alkyl; and the benzene ring may be substd. by halogen or alkyl)(e.g. t-amyl peroxybenzoate) in an amt. of 0.01-10 wt.% of the sum of ingredients A and B. 100 pts.wt. this resin compsn. is compounded with 50-300 pts.wt. inorg. filler (e.g. aluminum hydroxide or silica) to give an acrylic premix. The premix is further mixed with resin particles contg. an inorg. filler and is molded to give an artificial marble.



22

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-287716

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl.⁵

識別記号

F I

C 0 8 F 265/06

C 0 8 F 265/06

C 0 4 B 26/06

C 0 4 B 26/06

C 0 8 F 2/44

C 0 8 F 2/44

4/34

4/34

220/14

220/14

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-95714

(22) 出願日

平成9年(1997)4月14日

(71) 出願人 000006035

三菱レイヨン株式会社

東京都港区港南一丁目6番41号

(72) 発明者 小柳 精也

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 米倉 克実

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

(72) 発明者 佐伯 慎二

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目1番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル系樹脂組成物、アクリル系プレミックス、アクリル系 SMC 又は BMC、及びアクリル系人工大理石の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 成形加工性に優れたアクリル系樹脂組成物、アクリル系人工大理石の原料として有用なアクリル系プレミックス、高温成形に適し、成形加工性に優れた、アクリル系 SMC 又は BMC、及び、生産性が高く、外観や寸法安定性の良好なアクリル系人工大理石の製造方法の提供。

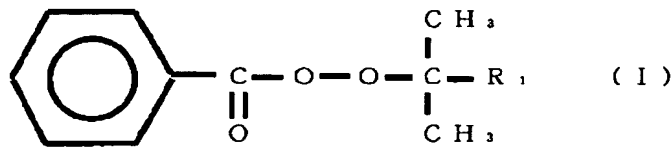
【解決手段】 メチルメタクリレート、又は(メタ)アクリル系単量体混合物(a)、及び、ポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体(b)、及び特定の硬化剤(c)を含有することを特徴とするアクリル系樹脂組成物。該アクリル系樹脂組成物と無機充填剤を含有するアクリル系プレミックス。該アクリル系プレミックスと、重合体粉末を含有することを特徴とするアクリル系 SMC 又は BMC。該アクリル系 SMC 又は BMC を 100~150℃の範囲で加熱加圧硬化することを特徴とするアクリル系人工大理石の製造方法。該アクリル系 SMC 又は BMC を加熱加圧硬化することを特徴とする、線収縮率が 0.8% 以下のアクリル系人工大理石の製造方法。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 メチルメタクリレート、又は（メタ）アクリル系単量体混合物（a）、ポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体（b）、及び下記的一般式



（式中、 R_1 は炭素数2～6のアルキル基を表し、ベンゼン環は、ハロゲン及び／又はアルキル基で置換されていても良い。）

【請求項2】 請求項1記載のアクリル系樹脂組成物と無機充填剤を含有することを特徴とするアクリル系プレミックス。

【請求項3】 無機充填剤含有樹脂粒子をさらに含有することを特徴とする、請求項2記載のアクリル系プレミックス。

【請求項4】 請求項2記載のアクリル系プレミックスと、重合体粉末を含有することを特徴とするアクリル系SMC又はBMC。

【請求項5】 重合体粉末が、嵩密度が0.1～0.7g/mlの範囲であり、アマニ油に対する吸油量が60～200ml/100gの範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末であることを特徴とする、請求項4記載のアクリル系SMC又はBMC。

【請求項6】 非架橋重合体粉末の重量平均分子量が10万～200万の範囲であることを特徴とする、請求項5記載のアクリル系SMC又はBMC。

【請求項7】 請求項4記載のアクリル系SMC又はBMCを100～150℃の範囲で加熱加圧硬化することを特徴とする、アクリル系人工大理石の製造方法。

【請求項8】 請求項4記載のアクリル系SMC又はBMCを加熱加圧硬化することを特徴とする、線収縮率が0.8%以下のアクリル系人工大理石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、成形加工性に優れたアクリル系樹脂組成物、アクリル系人工大理石の原料として有用なアクリル系プレミックス、高温成形に適し、成形加工性に優れた、アクリル系人工大理石の原料として特に有用なアクリル系SMC又はBMC、及び、生産性が高く、外観や寸法安定性の良好なアクリル系人工大理石の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 アクリル系樹脂に水酸化アルミニウム等の無機充填剤を配合したアクリル系人工大理石は、優れた成形外観、柔らかな手触り及び耐候性等の各種の卓越した機能特性を有しており、キッチンカウンター等のカ

（I）に示される硬化剤（c）を含有することを特徴とするアクリル系樹脂組成物。

【化1】

ウンター類、洗面化粧台、防水パン、その他建築用途に広く使用されている。これらは一般に、アクリル系シラップに無機充填剤を分散させたいわゆるプレミックスを成型型内に充填し、これを比較的低温で硬化重合させる方法で製造されている。しかし、このアクリル系シラップは沸点が低いため、硬化温度を低くせざるを得ず、これに起因して成形時間に長時間を要するため生産性が低く、また、プレミックスの型内への充填性に問題があるために、成形品の形状が制限されるという欠点を有する。

【0003】 これらの欠点を改良するため、樹脂シラップを増粘剤で増粘させて得られるSMC又はBMCを加熱加圧成形することによってアクリル系人工大理石を製造する検討が、従来よりなされている。

【0004】 例えば、特開平5-32720号公報には、懸濁重合によって得られる特定の膨潤度を有する架橋樹脂粉末をアクリル系シラップに配合した、取扱性、成形性が良好な人工大理石用アクリル系SMC又はBMCが開示されている。また、特開平6-298883号公報には、アクリル系シラップに、このアクリル系シラップに対して難溶性の熱可塑性アクリル系樹脂粉末を配合した、加熱硬化時の低収縮性に優れる人工大理石用アクリル系SMC又はBMCが開示されている。さらに、特開平6-313019号公報には、乳化重合で得られる架橋重合体を噴霧乾燥処理した樹脂粉末をアクリル系シラップに配合することによって、成型時のクラック発生を防止し、成形品の外観や増粘安定性を向上させることを特徴とする人工大理石用アクリル系SMC又はBMCが開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これら従来技術に記載されているようなアクリル系SMC又はBMCを用いて人工大理石を製造しようとする、重合時の収縮によって成形物表面にヒケが発生したり、成形品寸法が金型よりも非常に小さくなることによって、成形品寸法公差からはずれるという不具合が発生しやすい。また、成形品にインサートねじを入れる場合や、成形品の厚みに肉厚変化がある場合には、インサートねじの表側や、肉厚変化部でヒケ・白化が生じるという不具合が発生しやすい。このような傾向は、短時間で成形品を製造するために硬化温度を高くした場合において特に顕著で

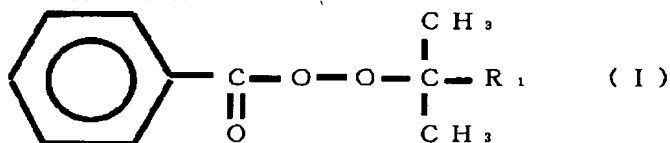
ある。

【0006】さらに、これら従来技術に記載されているアクリル系SMC又はBMCは、増粘させるために長時間（24時間以上）の熟成が必要であり、生産性が低いという問題点を有する。

【0007】本発明の目的は、成形品の線収縮率が低く、寸法安定性が良好であり、インサートねじの表側や肉厚変化部でのヒケ・白化の発生がない、成形加工性に優れたアクリル系樹脂組成物、アクリル系人工大理石の原料として有用なアクリル系プレミックス、高温成形に適し、成形加工性に優れた、アクリル系人工大理石の原料として特に有用なアクリル系SMC又はBMC、及び、生産性が高く、外観や寸法安定性の良好なアクリル系人工大理石の製造方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題について検討した結果、アクリル系樹脂組成物に特定の構造を有する有機過酸化物を硬化剤として含有させることによって、成形品の線収縮率が低く、寸法安定性が良好であり、インサートねじの表側や肉厚変化部でのヒケ・白化の発生がない、成形加工性に優れたアクリル系樹脂組成物、及び、アクリル系人工大理石の原料として有用なアクリル系プレミックスを見だし、さらに、このアクリル系プレミックスに重合体粉末を含有させること、



【0011】（式中、 R_1 は炭素数2～6のアルキル基を表し、ベンゼン環は、ハロゲン及び／又はアルキル基で置換されていても良い。）

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のアクリル系樹脂組成物を構成するメチルメタクリレート、又は（メタ）アクリル系単量体混合物（a）は、好ましくは、メチルメタクリレートを50～100重量%の範囲で含有する不飽和単量体あるいは不飽和単量体混合物である。（a）成分の含有量は特に制限されるものではないが、本発明のアクリル系樹脂組成物をアクリル系プレミックスとして使用する場合の作業性、及び、このアクリル系プレミックスをアクリル系人工大理石の原料として使用した場合の機械的強度等の物性を考慮に入れると、30～90重量%の範囲が好ましい。これは、（a）成分の含有量を30重量%以上とすることによって、アクリル系樹脂組成物が低粘度となり、その取扱い性が良好となり、また、

（a）成分の含有量を90重量%以下とすることによって、硬化時の収縮率が低くなる傾向にあるためである。より好ましくは40～85重量%、さらに好ましくは50～80重量%の範囲である。

によって、高温成形に適し、成形加工性に優れた、アクリル系人工大理石の原料として特に有用なアクリル系SMC又はBMCを見だし、さらに、生産性が高く、外観や寸法安定性に優れたアクリル系人工大理石の製造方法を見だし、本発明を完成させた。

【0009】すなわち、本発明は、メチルメタクリレート、又は（メタ）アクリル系単量体混合物（a）、ポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体

（b）、及び下記の一般式（I）に示される硬化剤

（c）を含有することを特徴とするアクリル系樹脂組成物に関するものであり、該アクリル系樹脂組成物と無機充填剤を含有することを特徴とするアクリル系プレミックスに関するものであり、該アクリル系プレミックスと、重合体粉末を含有することを特徴とするアクリル系SMC又はBMCに関するものであり、該アクリル系SMC又はBMCを100～150℃の範囲で加熱加圧硬化することを特徴とするアクリル系人工大理石の製造方法に関するものであり、該アクリル系SMC又はBMCを加熱加圧硬化することによって得られる、線収縮率が0.8%以下のアクリル系人工大理石の製造方法に関するものである。

【0010】

【化2】

【0013】（a）成分で使用されるメチルメタクリレート以外の単量体としては、例えば、炭素数1～20のアルキル基を有する（メタ）アクリル酸エステル、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、（メタ）アクリル酸アミド、（メタ）アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等の単官能性単量体、及び、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、1,1-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンジ（メ

タ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、及び、(メタ)アクリル酸とポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとの多価エステル、ジビニルベンゼン、トリアリールイソシアヌレート、アリールメタクリレート等の多官能性単量体が挙げられる。これらは、必要に応じて単独であるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0014】本発明のアクリル系樹脂組成物を用いて得られる成形品に、強度、耐溶剤性、耐熱性、寸法安定性等を付与させるためには、(a)成分中に多官能性単量体を含有させるのが好ましい。この場合、多官能性単量体の使用量は特に限定されないが、上記の効果を有効に得るためには、(a)成分中3～50重量%の範囲で使用するのが好ましい。

【0015】また、特に、(a)成分に使用する単量体としてネオペンチルグリコールジメタクリレートを使用すると、きわめて表面光沢の優れた成型品が得られるので好ましい。この場合、ネオペンチルグリコールジメタクリレートと他の多官能性単量体を併用しても良い。ネオペンチルグリコールジメタクリレートの配合量は、限定されるものではないが、(a)成分中のメチルメタクリレート以外の単量体中に50重量%以上が好ましい。

【0016】本発明のアクリル系樹脂組成物を構成するポリメチルメタクリレート、又はアクリル系共重合体(b)は、好ましくはメチルメタクリレート構造の繰り返し単位が50～100モル%の範囲であるアクリル系重合体である。

【0017】(b)成分の含有量は特に制限されるものではないが、本発明のアクリル系樹脂組成物をアクリル系プレミックスとして使用する場合の作業性、及び、このアクリル系プレミックスをアクリル系人工大理石の原料として使用した場合の機械的強度等の物性を考慮に入

れると10～70重量%の範囲が好ましい。より好ましくは15～60重量%、さらに好ましくは20～50重量%の範囲である。

【0018】(b)成分は、架橋重合体でも非架橋重合体でも良く、必要に応じて適宜選択することができるが、得られる樹脂組成物の流動性や成形材料の機械的強度を考慮に入れると、その重量平均分子量は、15,000～300,000の範囲であることが好ましい。より好ましくは、25,000～250,000の範囲である。

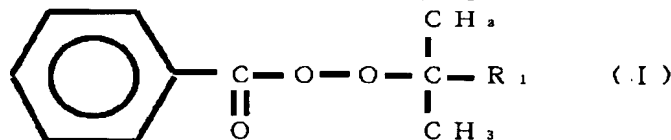
【0019】(b)成分で使用されるメチルメタクリレート以外の構成成分としては、例えば、上記の(a)成分で使用される単量体をそのまま適用することができる。(b)成分は、二種以上を併用して使用することができ、必要に応じて上記の多官能性単量体を共重合させることもできる。(b)成分は、溶液重合法、塊状重合法、乳化重合法、懸濁重合法等の公知の重合法により製造することができる。

【0020】本発明のアクリル系樹脂組成物で使用される(a)成分、及び(b)成分としては、(a)成分中に(b)成分を溶解したものでも良いし、(a)成分を部分重合することによって(a)成分中にその重合体である(b)成分を生成したものでも良いし、あるいは、この部分重合したものにさらに(a)成分を添加したもの、又は部分重合したものにさらに(b)成分を添加したものでも良い。

【0021】本発明のアクリル系樹脂組成物を構成する下記的一般式(I)に示される硬化剤(c)は、成形品の線収縮率を低減し、インサートねじの表側や肉厚変化部でのヒケ・白化の発生を抑制するために使用されるものである。

【0022】

【化3】



【0023】(式中、R₁は炭素数2～6のアルキル基を表し、ベンゼン環は、ハロゲン及び/又はアルキル基で置換されていても良い。)

R₁としては、例えば、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基等を挙げることができるが、中でも炭素数が2または3のアルキル基が好ましく、特に、エチル基、n-プロピル基が好ましい。

【0024】本発明の硬化剤(c)の具体例としては、t-アミルパーオキシベンゾエート(化薬アクゾ(株)製、商品名KD-1)や、t-ヘキシルパーオキシベン

ゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーヘキシルZ)等を挙げることができる。これらは、それぞれを単独で用いてもよく、また、2種類以上を組み合わせ用いても良い。

【0025】本発明のアクリル系樹脂組成物を構成する(c)成分の含有量は特に制限されるものではないが、(a)成分と(b)成分の合計100重量部に対して、0.01～10重量部の範囲が好ましい。これは、

(c)成分の含有量を0.01重量部以上とすることによって、本発明のアクリル系樹脂組成物の硬化性が十分となり、得られる成形品の線収縮率が低くなり、10重量部以下とすることによって、インサートねじの表側や

肉厚変化部でのヒケ・白化の発生がない成形外観が得られる傾向にあるからである。より好ましくは0.1～5重量部の範囲である。

【0026】なお、本発明のアクリル系樹脂組成物に使用する硬化剤としては、(c)成分以外の有機過酸化物やアゾ系化合物等を必要に応じて併用しても良い。

【0027】本発明のアクリル系樹脂組成物は、さらに無機充填剤、その他必要に応じて添加剤等を配合することによって、アクリル系人工大理石の原料として有用なアクリル系プレミックスとして使用することができる。

【0028】本発明のアクリル系プレミックスにおいては、無機充填剤は、アクリル系樹脂組成物100重量部に対して、50～300重量部の範囲で使用されるのが好ましい。これは、無機充填剤の使用量を50重量部以上とすることによって、得られる成型品の質感や耐熱性等が良好となるとともに線収縮率が低くなり、また、300重量部以下とすることによって、得られる成型品のインサートねじの表側や肉厚変化部でのヒケ・白化の発生が抑制される傾向にあるためである。より好ましくは100～250重量部の範囲である。

【0029】無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレイ、ガラスパウダー等の無機充填剤を必要に応じて適宜使用することができる。特に、本発明のアクリル系プレミックスを人工大理石用成形材料として使用する場合には、無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、ガラスパウダーが好ましい。

【0030】また、本発明のアクリル系プレミックスに、さらに無機充填剤含有樹脂粒子を配合し成形することにより、石目模様を有する御影石調人工大理石を得ることができる。

【0031】無機充填剤含有樹脂粒子の配合量は、特に制限はないが、アクリル系プレミックス100重量部に対して1～200重量部の範囲であることが好ましい。これは、無機充填剤含有樹脂粒子の配合量を1重量部以上とすることによって、意匠性の良い石目模様が得られる傾向にあり、200重量部以下とすることによって、アクリル系プレミックスの製造時における混練性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは10～100重量部の範囲である。

【0032】無機充填剤含有樹脂粒子を構成する樹脂は、メチルメタクリレートに溶解しない樹脂ならば何でも良く、架橋アクリル樹脂、架橋ポリエステル樹脂、架橋スチレン樹脂などを挙げることができるが、本発明のアクリル系樹脂組成物との親和性が高く、美しい外観をした成形品が得られることから、架橋アクリル樹脂が好ましい。この架橋アクリル樹脂は、ポリメチルメタクリレート又はメチルメタクリレートを主成分とする非架橋アクリル系重合体を含有するものでも良い。

【0033】無機充填剤含有樹脂粒子を構成する無機充填剤は、樹脂100重量部に対して50～400重量部の範囲で使用されるのが好ましい。これは、無機充填剤の使用量を50重量部以上とすることによって、得られる成型品の質感や耐熱性等が良好となり、また、無機充填剤の使用量を400重量部以下とすることによって、強度の高い成型品を得ることが可能となる傾向にあるためである。

【0034】無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、リン酸カルシウム、タルク、クレイ、ガラスパウダー等の無機充填剤を必要に応じて適宜使用することができる。特に、御影石調人工大理石を製造する場合には、無機充填剤としては、水酸化アルミニウム、シリカ、熔融シリカ、ガラスパウダーが好ましい。

【0035】無機充填剤含有樹脂粒子の製造方法は特に限定されないが、例えば、熱プレス法、注型法などによって重合硬化して得られる無機充填剤入りの樹脂成型物を粉砕し、ふるいにより分級する方法が挙げられる。例えば、アクリル系人工大理石を粉砕し、分級することにより得られる無機充填剤含有樹脂粒子の使用が好ましい。

【0036】本発明においては、1種類、あるいは色や粒径の異なる2種類以上の無機充填剤含有樹脂粒子を使用することができる。また、無機充填剤含有樹脂粒子の粒径は、成型品の肉厚以下であれば特に限定されない。

【0037】本発明のアクリル系プレミックスは、そのまま注型法により加熱硬化又はレドックス硬化させてもよく、また、増粘剤を添加してアクリル系SMC又はBMCとした後に加熱加圧硬化させても良いが、アクリル系SMC又はBMCとした後に加熱加圧硬化させるのが、生産性の面から好ましい。

【0038】本発明のアクリル系プレミックスをアクリル系SMC又はBMCとして使用する場合は増粘剤としては、特に制限はなく、例えば、酸化マグネシウム粉末や重合体粉末等を使用することができるが、成形物の耐水性が優れる傾向にある点から、重合体粉末の使用が好ましい。

【0039】増粘剤として使用可能な重合体粉末としては、特に制限はなく、必要に応じて適宜選択することができ、例えば、上記の無機充填剤含有樹脂粒子を増粘剤として使用することもできるが、嵩密度が0.1～0.7g/mlの範囲であり、アマニ油に対する吸油量が60～200ml/100gの範囲であり、メチルメタクリレートに対する膨潤度が16倍以上である非架橋重合体粉末の使用が好ましい。このような特定の重合体粉末を増粘剤として使用すると、ハンドリング性や生産性に優れたアクリル系SMC又はBMCが得られ、また、外観の良好な成形品が得られる傾向にある。

【0040】これは、重合体粉末の嵩密度を0.1g/

ml以上とすることによって、重合体粉末が飛散しにくくなり、その製造時における歩留まりが良好となり、重合体粉末をアクリル系プレミックスに添加、混合する際の粉立ちが減少し、作業性が良好になるためであり、また、0.7g/ml以下とすることによって、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果を得ることが可能となり、さらに増粘が短時間で済むので、生産性が向上し、コスト的にも有利になるためである。好ましくは、0.15~0.65g/mlの範囲であり、さらに好ましくは、0.2~0.6g/mlの範囲である。

【0041】また、これは、重合体粉末のアマニ油に対する吸油量を60ml/100g以上とすることによって、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果を得ることが可能となり、さらに増粘が短時間で済むので、生産性が向上し、コスト的にも有利になるためであり、200ml/100g以下とすることによって、重合体粉末のアクリル系プレミックスに対する分散性が良好となるために、アクリル系SMC又はBMCを製造する際の混練性が良好になるためである。好ましくは、70~180ml/100gの範囲であり、さらに好ましくは、80~140ml/100gの範囲である。

【0042】また、これは、重合体粉末のメチルメタクリレートに対する膨潤度を16倍以上とすることによって、アクリル系プレミックスを増粘させる効果が十分なものとなるためである。より好ましくは20倍以上である。

【0043】さらに、これは、重合体粉末が非架橋重合体粉末であることによって、十分な増粘効果が短時間で得られ、この重合体粉末を含むアクリル系SMC又はBMCを御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、また、石目の模様ムラがなくなる傾向にあるためである。このような傾向は、非架橋重合体粉末がアクリル系プレミックス中で膨潤した後、すみやかにその一部または全部が、室温においても溶解することに起因すると考えられる。

【0044】なお、本発明において、非架橋重合体粉末とは、少なくとも表層部が非架橋重合体から構成されている重合体粉末のことである。

【0045】本発明で使用される重合体粉末の重量平均分子量は、特に限定されるものではないが、10万~200万の範囲であることが好ましい。

【0046】これは、重量平均分子量を10万以上とすることによって、十分な増粘効果が短時間で得られ、この重合体粉末を含むアクリル系SMC又はBMCを御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、石目の模様ムラがなくなる傾向にあり、また、200万以下とすることによって、得られる成型品のインサートねじの表側や肉厚変化部でのヒケ・白化の発生が抑制される傾向にあるためである。さらに好ましくは、30万~200万の範囲であり、特に好ま

しくは40万~100万の範囲である。

【0047】本発明で使用される重合体粉末の使用量は、特に限定されないが、本発明の(a)成分と(b)成分の合計100重量部に対して、重合体粉末が0.1~100重量部の範囲であることが好ましい。これは、重合体粉末の使用量が0.1重量部以上で高い増粘効果が発現される傾向にあり、100重量部以下で重合体粉末の分散性が良好になり、また、コスト的にも有利になる傾向にあるためである。より好ましい重合体粉末の使用量は1~80重量部の範囲である。

【0048】また、本発明で使用される重合体粉末の比表面積は、特に限定されるものではないが、1~100m²/gの範囲であることが好ましい。

【0049】これは、重合体粉末の比表面積を1m²/g以上とすることによって、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果が得られ、増粘が短時間で可能となるために、生産性が向上し、さらに、この重合体粉末を含むアクリル系SMC又はBMCを御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、石目の模様ムラがなくなる傾向にあり、また、100m²/g以下とすることによって、重合体粉末のアクリル系プレミックスに対する分散性が良好となるために、アクリル系SMC又はBMCを製造する際の混練性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは3~100m²/gの範囲であり、さらに好ましくは5~100m²/gの範囲である。

【0050】また、重合体粉末の平均粒子径は、特に限定されるものではないが、1~250μmの範囲であることが好ましい。これは、平均粒子径を1μm以上とすることによって、粉末の粉立ちが減少し、重合体粉末の取扱性が良好となる傾向にあり、250μm以下の場合とすることによって、得られる成形材料の外観、特に光沢と表面平滑性が良好となる傾向にあるためである。より好ましくは、5~150μmの範囲であり、さらに好ましくは、10~70μmの範囲である。

【0051】本発明で使用される重合体粉末は、一次粒子同士が凝集した二次凝集体であることが好ましい。これは、重合体粉末が二次凝集体の形状を有する場合には、本発明の(a)成分や(b)成分の吸収速度が速く、増粘性が極めて良好となる傾向にあるためである。

【0052】また、この場合においては、重合体粉末の一次粒子の平均粒子径は0.03~1μmの範囲であることが好ましい。これは、一次粒子の平均粒子径を0.03μm以上とすることによって、二次凝集体である重合体粉末製造時の歩留まりが良好となる傾向にあり、1μm以下とすることによって、少量の重合体粉末の使用で十分な増粘効果が得られ、増粘が短時間で可能となるために、生産性が向上し、さらに、この重合体粉末を含むアクリル系SMC又はBMCを御影石調人工大理石の製造に使用する際には、石目模様の鮮明性が良くなり、

石目の模様ムラがなくなる傾向にあるためである。より好ましくは、 $0.07 \sim 0.7 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0053】重合体粉末を構成する重合体としては、種々のものを必要に応じて適宜選択して使用でき、特に限定されるものではないが、得られるアクリル系人工大理石の外観等の点を考慮に入れると、アクリル系重合体であることが好ましい。

【0054】重合体粉末の構成成分としては、例えば、炭素数1~20のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独で重合しても良いし、二種以上を併用して共重合しても良いが、アクリル系プレミックスを構成する単量体成分との親和性を考慮に入れると(メタ)アクリル系単量体が好ましい。

【0055】さらに本発明で使用される重合体粉末は、それらを形成する重合体の化学的組成、構造、分子量等が互いに異なったコア相とシェル相から構成された、いわゆるコア/シェル構造を有する重合体粉末とすることもできる。この場合、コア相は非架橋重合体であっても架橋性重合体であっても良いが、シェル相は非架橋重合体である必要がある。

【0056】重合体粉末のコア相及びシェル相の構成成分としては、例えば、炭素数1~20のアルキル基を有するアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、グリシジル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸金属塩、フマル酸、フマル酸エステル、マレイン酸、マレイン酸エステル、芳香族ビニル、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリル、塩化ビニル、無水マレイン酸等が挙げられる。これらは、必要に応じて単独で重合しても良いし、二種以上を併用して共重合しても良いが、アクリル系プレミックスを構成する単量体成分との親和性が高まる点から、シェル相はメチルメタクリレートを主成分として用いることが好ましい。

【0057】また、コア相を架橋させる場合には、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジメチロールエタンジ(メタ)アクリレート、1,1-ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ

(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、及び、(メタ)アクリル酸とポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の多価アルコールとの多価エステル、ジビニルベンゼン、トリアリールイソシアヌレート、アリールメタクリレート等の多官能性単量体を構成成分として使用することができ、これらは単独あるいは二種以上を併用して使用することができる。

【0058】また、本発明の重合体粉末は、無機充填剤を含有していても良いが、増粘効果をより高いものにするためには、無機充填剤を含有しない方が好ましい。

【0059】重合体粉末の製造方法は特に制限されるものではなく、例えば、塊状重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、分散重合等の公知の方法で得ることができる。中でも、乳化重合で得られたエマルジョンに噴霧乾燥、フリーズドライ、塩/酸沈殿等の処理を行って重合体粉末を得る方法が、製造効率が良好であり好ましい。

【0060】また、本発明のアクリル系プレミックスには、必要に応じて、ガラス繊維、炭素繊維等の補強材、着色剤、低収縮剤、内部離型剤等の各種添加剤を添加することができる。

【0061】本発明のアクリル系プレミックスを得るための構成成分の混合方法は、高粘度の物質を効率よく混合できる方法であれば特に限定されない。例えば、ニーダー、ミキサー、ローラー、押出機等を使用することができる。

【0062】本発明のアクリル系プレミックスは、そのまま注型法により加熱硬化又はレドックス硬化させてもよく、また、増粘剤を添加してアクリル系SMC又はBMCとした後に加熱加圧硬化させても良い。

【0063】本発明のアクリル系プレミックスをアクリル系SMC又はBMCとした後に加熱加圧硬化させて人工大理石を製造する場合には、圧縮成形法、射出成形法、押出成形法等公知の方法で製造することができる。

【0064】この場合、加熱温度としては、特に制限はないが、 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。これは、加熱温度を 100°C 以上とすることによって、硬化性が十分となる傾向にあり、 150°C 以下とすることによって、得られる成形物の線収縮率が低くなる傾向にあり、また、得られる成型品のインサートねじの表側や肉厚変化部でのヒケ・白化の発生が抑制される傾向にあるためである。より好ましくは、 $105 \sim 140^\circ\text{C}$ 、特に好ましくは $110 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲である。また、加熱加圧硬化させる場合には、上記の温度範囲内で上金型と下金型に温度差をつけて加熱しても良い。

【0065】加圧圧力としては $10 \sim 200 \text{ kg/cm}$

の範囲が好ましい。これは、加圧圧力を 10 kg/cm^2 以上とすることによって、アクリル系SMC又はBMCの金型内への充填性が良好となる傾向にあり、 200 kg/cm^2 以下とすることによって、白化のない良好な成形外観が得られる傾向にあるためである。より好ましくは、 $20\sim 150\text{ kg/cm}^2$ の範囲である。

【0066】なお、成形時間は成形品の厚みによって適宜選択すればよい。

【0067】本発明のアクリル系SMC又はBMCを加熱加圧硬化することによって得られる人工大理石は、外観や寸法安定性に優れており、線収縮率が 0.8% 以下という低収縮率の人工大理石を得ることができる。

【0068】

【実施例】以下、本発明を実施例を挙げて具体的に説明する。例中の部および%は、全て重量基準である。

【0069】・重合体粉末の物性

平均粒子径：レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(LA-910、堀場製作所製)を用いて測定した。

【0070】嵩密度：JIS R 6126-1970に基づいて測定した。

【0071】吸油量：JIS K 5101-1991に基づいて測定し、パテ状塊がアマニ油の最後の一滴で急激に柔らかくなる直前を終点とした。

【0072】比表面積：表面積計SA-6201(堀場製作所製)を用いて、窒素吸着法で測定した。

【0073】重量平均分子量：GPC法による測定値(ポリスチレン換算)

膨潤度： 100 ml のメスシリンダーに重合体粉末を投入し、数回軽くたたいて 5 ml 詰めた後、 10°C 以下に冷却したメチルメタクリレートを全量が 100 ml となるように投入し、全体が均一になるように素早く攪拌する。その後、メスシリンダーを 25°C の恒温槽で1時間保持し、膨潤後の重合体粉末層の体積を求めて、膨潤前の体積(5 ml)との比によって示した。

【0074】・成形品の線収縮率の測定

成形品の実寸法($L\text{ mm}$)を測定し、金型寸法($L_0\text{ mm}$)に対してどれくらい収縮したかを次式により求めた。

【0075】

線収縮率($\%$) = $\{(L_0 - L) / L_0\} \times 100 (\%)$

(1) 重合体粉末(P-1)の製造例

冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(花王(株)製、商品名エマルゲン930)5部、過硫酸カリウム1.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 70°C に加熱した。これに、メチルメタクリレート50.0部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスOT-P)10部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに 80°C に昇温して1時間保持

して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が $0.10\text{ }\mu\text{m}$ のエマルションを得た。

【0076】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度= $150^\circ\text{C}/90^\circ\text{C}$ で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が $20\text{ }\mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末(P-1)を得た。得られた(P-1)の物性値を表1に示す。

【0077】(2) 重合体粉末(P-2)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム1部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 70°C に加熱した。これに、メチルメタクリレート50.0部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに 80°C に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が $0.08\text{ }\mu\text{m}$ のエマルションを得た。

【0078】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末(P-2)を得た。得られた非架橋重合体粉末(P-2)の物性値を表1に示す。

【0079】(3) 重合体粉末(P-3)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水62.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスSS-H)3部、過硫酸カリウム0.5部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 70°C に加熱した。これに、メチルメタクリレート50.0部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに 80°C に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が $0.11\text{ }\mu\text{m}$ のエマルションを得た。

【0080】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度= $150^\circ\text{C}/90^\circ\text{C}$ で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が $50\text{ }\mu\text{m}$ の非架橋重合体粉末(P-3)を得た。得られた(P-3)の物性値を表1に示す。

【0081】(4) 重合体粉末(P-4)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム0.25部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら 70°C に加熱した。これに、メチルメタクリレート50.0部、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスOT-P)5部からなる混合物を3時間かけて

滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温して1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.10μmのエマルションを得た。

【0082】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=150℃/90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmの非架橋重合体粉末(P-4)を得た。得られた(P-4)の物性値を表1に示す。

【0083】(5)重合体粉末(P-5)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、滴下装置、窒素導入管を備えた反応装置に、純水92.5部、アルキルジフェニルエーテルジスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスSS-H)5部、過硫酸カリウム1部を仕込み、窒素雰囲気下で攪拌しながら70℃に加熱した。これに、メチルメタクリレート149.85部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート0.15部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム(花王(株)製、商品名ベレックスOT-P)5部からなる混合物を1.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、続いてメチルメタクリレート350部を3.5時間かけて滴下した後、1時間保持し、さらに80℃に昇温後、1時間保持して乳化重合を終了し、ポリマーの一次粒子径が0.10μmのエマルションを得た。

【0084】得られたエマルションを大川原化工機社製L-8型噴霧乾燥装置を用いて入口温度/出口温度=150℃/90℃で噴霧乾燥処理し、二次凝集体粒子の平均粒子径が20μmで、コア相が架橋重合体、シェル相が非架橋重合体であるコア/シェル構造を有する重合体粉末(P-5)を得た。得られた(P-5)の物性値を表1に示す。

【0085】(6)重合体粉末(P-6)の製造例
滴下する単量体がメチルメタクリレート497.5部、1,3-ブチレンジグリコールジメタクリレート2.5部及びジアルキルスルホコハク酸ナトリウム5部からなる混合物である以外は、重合体粉末(P-4)の製造例と同様な方法で乳化重合、噴霧乾燥を行い、二次凝集体粒子の平均粒子径が18μmの架橋重合体粉末(P-6)を得た。得られた(P-6)の物性値を表1に示す。

【0086】(7)重合体粉末(P-7)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応装置に、純水800部、ポリビニルアルコール(けん化度88%、重合度1000)1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部、アゾビスイソブチロニトリル0.5部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、500rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、一次粒子の平均粒子径が30μmの

非架橋重合体粉末(P-7)を得た。得られた(P-7)の物性値を表1に示す。

【0087】(8)重合体粉末(P-8)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応装置に、純水800部、ポリビニルアルコール(けん化度88%、重合度1000)1部を溶解させた後、メチルメタクリレート398部、ネオペンチルグリコールジメタクリレート2部、ノルマルドデシルメルカプタン0.4部、アゾビスイソブチロニトリル1.2部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、500rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、一次粒子の平均粒子径が30μmの架橋重合体粉末(P-8)を得た。得られた(P-8)の物性値を表1に示す。

【0088】(9)アクリル系シラップ中のポリメチルメタクリレート(B-1)の製造例
冷却管、温度計、攪拌機、窒素導入管を備えた反応装置に、純水800部、ポリビニルアルコール(けん化度88%、重合度1000)1部を溶解させた後、メチルメタクリレート400部、ノルマルドデシルメルカプタン2部、アゾビスイソブチロニトリル2部を溶解させた単量体溶液を投入し、窒素雰囲気下、400rpmで攪拌しながら1時間で80℃に昇温し、そのまま2時間加熱した。その後、90℃に昇温し2時間加熱後、さらに120℃に加熱して残存モノマーを水と共に留去してスラリーを得て、懸濁重合を終了した。得られたスラリーを濾過、洗浄した後、50℃の熱風乾燥機で乾燥し、一次粒子の平均粒子径が93μmのポリメチルメタクリレート(B-1)を得た。得られた(B-1)の物性値を表2に示す。

【0089】(10)無機充填剤含有樹脂粒子(C)の製造例

メチルメタクリレート69%、エチレンジグリコールジメタクリレート2%、上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)29%からなる(a)成分と(b)成分の混合物100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルZ)2.0部内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部、白色無機顔料又は黒色無機顔料0.25部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)200部を添加し、さらに上記製造例(2)で得た重合体粉末(P-2)30部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系BMCを得た。次にアクリル系BMCを200mm角の平型成形用金型に充填し、金型温度130℃、圧力100kg/cm²の条件で10分

間加熱加圧硬化させ、厚さ 10 mm のアクリル系人工大理石を得た。得られたアクリル系人工大理石をクラッシャーで粉碎し、平均粒子径が $350\ \mu\text{m}$ の白色又は黒色の無機充填剤含有樹脂粒子 (C) を得た。粉体特性を表

3 に示す。

【0090】

【表 1】

重合体粉末	重合体粉末の組成	重合体粉末の粉体特性						
		一次粒子の 平均粒子径(μm)	二次凝集粒子の 平均粒子径(μm)	嵩密度 (g/ml)	吸油量 (ml/100g)	膨潤度 (倍)	比表面積 (m ² /g)	重量平均 分子量
P-1	MMA=100	0.10	20	0.38	100	20倍以上	50	40万
P-2	MMA=100	0.08	30	0.40	100	20倍以上	51	60万
P-3	MMA=100	0.11	50	0.50	90	20倍以上	49	90万
P-4	MMA=100	0.10	20	0.38	100	20倍以上	50	140万
P-5	ゴア相：MMA/BDMA=99.9/0.1 シリ相：MMA=100	0.10	20	0.38	100	20倍以上	51	シリ相 60万
P-6	MMA/BDMA=99.5/0.5	0.18	18	0.38	95	20倍以上	24	-
P-7	MMA=100	30	-	0.58	50	1.2	0.2	120万
P-8	MMA/NPCDMA=99.5/0.5	30	-	0.57	50	5.6	0.2	-

MMA:メチルアクリレート、BDMA:1,3-ブチレンジアクリレート、NPCDMA:ネペンチレンジアクリレート

【0091】

【表 2】

重合体 (b)	重合体 (b) の組成	重合体 (b) の粉体特性					
		一次粒子の平均粒子径 (nm)	嵩密度 (g/kl)	吸油量 (ml/100g)	膨潤度 (倍)	比表面積 (m ² /g)	重量平均分子量
B-1	NMA=100	93	0.70	45	1.2	0.07	4万

MMA:メチルアクリレート、MMA:メチルアクリレート、BDMA:1,3-ブチレンジアクリレート

【0092】

【表3】

無機充填剤 含有樹脂粒 子	無機充填剤含有樹脂粒子の粉体特性				
	平均粒子径 (μm)	嵩密度 (g/ml)	吸油量 ($\text{ml}/100\text{g}$)	膨潤度 (倍)	比表面積 (m^2/g)
C	350	0.82	45	1.1	15

【0093】【実施例1】メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート25%、エチレングリコールジメタクリレート2%及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)25%からなる(a)成分と(b)成分の混合物100部に、硬化剤として一般式(I)で R_1 が炭素数2のエチル基である t -アミルパーオキシベンゾエート(化薬アクゾ(株)製、商品名KD-1、10時間半減期温度=100℃)1.8部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)220部を添加し、さらに上記製造例(1)で得た重合体粉末(P-1)25部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系BMCを得た。得られたアクリル系BMCは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が極めて良好であった。

【0094】次に、この得られたアクリル系BMCを成形用金型に充填し、上金型温度125℃、下金型温度110℃、圧力100 kg/cm^2 の条件で10分間加熱加圧硬化させ、肉厚に変化があり、かつ、直径9mm、長さ11mmのインサートねじを入れた200mm角のアクリル系人工大理石成形品を得た。得られた成形品の形状を図1に示す。成形品の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全くない鏡面状態で表面平滑性が極めて高かった。また、インサートねじの表側にはヒケ・白化が全く認められず、肉厚変化部の表側でもヒケ・白化が全く認められず、外観は極めて良好であった。また、成形品の線収縮率は0.75%と低かった。

【0095】【実施例2】重合体粉末として(P-2)を用いる以外は実施例1と同様な方法で、アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表6に示す。

【0096】次に、実施例1と同様な方法でアクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表6に示す。

【0097】【実施例3】メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート25%、エチレングリコールジメタクリレート2%及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)25%からなる(a)成分と(b)成分の混合物100部に、硬化剤として一般式(I)で R_1 が炭素数3のプロピル基である t -ヘキシルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーヘキシルZ、10時間半減期温度=99℃)1.8部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジラ

イトH-310)220部を添加し、さらに上記製造例(1)で得た重合体粉末(P-5)25部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系BMCを得た。得られたアクリル系BMCは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が良好であった。

【0098】次に、実施例1と同様な方法でアクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表6に示す。

【0099】【実施例4】重合体粉末として(P-6)を35部用いる以外は実施例3と同様な方法で、アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表6に示す。

【0100】次に、実施例1と同様な方法でアクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表6に示す。

【0101】【実施例5】重合体粉末として(P-7)を50部用いる以外は実施例1と同様な方法で、アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表6に示す。

【0102】次に、実施例1と同様な方法でアクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表6に示す。

【0103】【実施例6】重合体粉末として(P-8)を40部用いる以外は実施例1と同様な方法で、アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表6に示す。

【0104】次に、実施例1と同様な方法でアクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表6に示す。

【0105】【比較例1】硬化剤として一般式(I)で R_1 が炭素数1のメチル基である t -ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルZ、10時間半減期温度=104℃)を用いる以外は、実施例2と同様な方法で、アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表6に示す。

【0106】次に、実施例1と同様な方法でアクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表6に示す。

【0107】【比較例2】メチルメタクリレート55%、トリメチロールプロパントリメタクリレート9%及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)36%からなる(a)成分と(b)成分の混合物100部に、硬化剤として t -アミルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(化薬アクゾ(株)製、商品名トリゴノックス121-50、10時間半減期温度=70℃)1.8部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-

310) 230部を添加し、さらに上記製造例(6)で得た重合体粉末(P-6)15部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表6に示す。

【0108】次に、実施例1と同様な方法でアクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表6に示す。

【0109】【比較例3】メチルメタクリレート48%、トリメチロールプロパントリメタクリレート20%及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)32%からなる(a)成分と(b)成分の混合物100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルO、10時間半減期温度=72℃)0.8部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)200部を添加し、さらに上記製造例(7)で得た重合体粉末(P-7)10部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表6に示す。

【0110】次に、実施例1と同様な方法でアクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表6に示す。

【0111】【比較例4】メチルメタクリレート53%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート12%及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)35%からなる(a)成分と(b)成分の混合物100部に、硬化剤として2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン(日本油脂(株)製、商品名パーヘキサ22、10時間半減期温度=103℃)12部、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート(日本油脂(株)製、商品名パーロイルTCP、10時間半減期温度=41℃)2部及びジクミルパーオキサイド(日本油脂(株)製、商品名パークミルD、10時間半減期温度=116℃)1.6部を、また内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)250部を添加し、さらに上記製造例(8)で得た重合体粉末(P-8)20部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表6に示す。

【0112】次に、実施例1と同様な方法でアクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表6に示す。

【0113】【実施例7】メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート15%、エチレングリコールジメタクリレート2%及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)35%からなる(a)成分と(b)成分の混合物100部に、硬化剤として一般式(I)でR₁が炭素数2のエチ

ル基であるt-アミルパーオキシベンゾエート(化薬アクト(株)製、商品名KD-1、10時間半減期温度=100℃)1.8部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)170部と上記製造例(10)で得た黒色と白色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)合わせて70部を添加し、さらに上記製造例(2)で得た重合体粉末(P-2)25部を添加し、ニーダーで10分間混練した。得られた石目調アクリル系BMCは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が極めて良好であった。

【0114】次に、この得られた石目調アクリル系BMCを成形用金型に充填し、実施例1と同様な方法で御影石調アクリル系人工大理石成形品を得た。成形品の表面は光沢が極めて高く、欠陥が全くない鏡面状態で表面平滑性が極めて高かった。また、極めて鮮明な石目模様を有し、また石目模様にはムラが全くなかった。さらに、インサートねじの表側にはヒケ・白化が全く認められず、肉厚変化部の表側でもヒケ・白化が全く認められず、外観は極めて良好であった。また、成形品の線収縮率は0.73%と低かった。

【0115】【実施例8】重合体粉末として(P-3)を20部用いる以外は実施例7と同様な方法で、石目調アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表7に示す。

【0116】次に、実施例1と同様な方法で御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表7に示す。

【0117】【実施例9】メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート15%、エチレングリコールジメタクリレート2%及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)35%からなる(a)成分と(b)成分の混合物100部に、硬化剤として一般式(I)でR₁が炭素数3のプロピル基であるt-ヘキシルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーヘキシルZ、10時間半減期温度=99℃)1.8部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)170部と上記製造例(10)で得た黒色と白色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)合わせて70部を添加し、さらに上記製造例(4)で得た重合体粉末(P-4)15部を添加し、ニーダーで10分間混練した。得られた石目調アクリル系BMCは、混練直後でもべたつきがなく取り扱い性が極めて良好であった。

【0118】次に、この得られた石目調アクリル系BMCを成形用金型に充填し、実施例1と同様な方法で御影石調アクリル系人工大理石成形品を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表7に示す。

【0119】【実施例10】重合体粉末として(P-5)を25部用いる以外は実施例9と同様な方法で石目

調アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表7に示す。

【0120】次に、実施例1と同様な方法で御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表7に示す。

【0121】〔実施例11〕使用する水酸化アルミニウムの量が260部、無機充填剤含有樹脂粒子の量が100部、重合体粉末(P-2)の量が20部である以外は、実施例7と同様な方法で、石目調アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表7に示す。

【0122】次に、実施例1と同様な方法で御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表7に示す。

【0123】〔実施例12〕重合体粉末として(P-6)を35部用いる以外は実施例9と同様な方法で石目調アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表7に示す。

【0124】次に、実施例1と同様な方法で御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表7に示す。

【0125】〔実施例13〕重合体粉末として(P-7)を50部用いる以外は実施例7と同様な方法で、石目調アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表7に示す。

【0126】次に、実施例1と同様な方法で御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表7に示す。

【0127】〔実施例14〕重合体粉末として(P-8)を40部用いる以外は実施例7と同様な方法で、石目調アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表7に示す。

【0128】次に、実施例1と同様な方法で御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表7に示す。

【0129】〔実施例15〕メチルメタクリレート48%、ネオペンチルグリコールジメタクリレート15%、エチレングリコールジメタクリレート2%及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)35%からなる(a)成分と(b)成分の混合物100部に、硬化剤として一般式(I)でR₁が炭素数2のエチ

ル基であるt-アミルパーオキシベンゾエート(化薬アクト(株)製、商品名KD-1、10時間半減期温度=100℃)1.8部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)220部と上記製造例(10)で得た黒色と白色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)合わせて100部を添加し、ニーダーで10分間混練した。増粘性の結果を表7に示す。

10 【0130】次に、実施例1と同様な方法で御影石調アクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表7に示す。

【0131】〔比較例5〕硬化剤として一般式(I)でR₁が炭素数1のメチル基であるt-ブチルパーオキシベンゾエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルZ、10時間半減期温度=104℃)を用いる以外は、実施例7と同様な方法で、アクリル系BMCを得た。増粘性の結果を表7に示す。

20 【0132】次に、実施例1と同様な方法でアクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表7に示す。

【0133】〔比較例6〕メチルメタクリレート20%、スチレン15%、トリメチロールプロパントリメタクリレート25%及び上記製造例(9)で得たポリメチルメタクリレート(B-1)40%からなる(a)成分と(b)成分の混合物100部に、硬化剤としてt-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート(日本油脂(株)製、商品名パーブチルO、10時間半減期温度=72℃)0.5部、内部離型剤としてステアリン酸亜鉛0.5部を添加した後に、無機充填剤として水酸化アルミニウム(昭和電工(株)製、商品名ハイジライトH-310)220部と上記製造例(10)で得た黒色と白色の無機充填剤含有樹脂粒子(C)合わせて100部を添加し、ニーダーで10分間混練してアクリル系プレミックスを得た。増粘性の結果を表7に示す。

【0134】次に、実施例1と同様な方法でアクリル系人工大理石を得た。得られた成形品の外観と線収縮率の評価結果を表7に示す。

【0135】

40 【表4】

	(a) 成分と (b) 成分の混合物		硬 化 剤 (c)		無機充填剤		重合体粉末		内部離型剤	
	組 成 (重量%)	添加量 (重量部)	種 類	添加量 (重量部)	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)	種類	添加量 (重量部)	
実施例 1	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/25/2/25	100	KD-1	1.8	220	P-1	25	ステアリン酸亜鉛	0.5	
実施例 2	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/25/2/25	100	KD-1	1.8	220	P-2	25	ステアリン酸亜鉛	0.5	
実施例 3	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/25/2/25	100	パーヘキシル Z	1.8	220	P-5	25	ステアリン酸亜鉛	0.5	
実施例 4	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/25/2/25	100	パーヘキシル Z	1.8	220	P-6	35	ステアリン酸亜鉛	0.5	
実施例 5	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/25/2/25	100	KD-1	1.8	220	P-7	50	ステアリン酸亜鉛	0.5	
実施例 6	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/25/2/25	100	KD-1	1.8	220	P-8	40	ステアリン酸亜鉛	0.5	
比較例 1	MMA/NPGDMA/EDMA/B-1=48/25/2/25	100	パーブチル Z	1.8	220	P-2	25	ステアリン酸亜鉛	0.5	
比較例 2	MMA/TMPTMA/B-1=55/9/36	100	トリゴノックス I21-50	1.8	230	P-6	15	ステアリン酸亜鉛	0.5	
比較例 3	MMA/TMPTMA/B-1=48/20/32	100	パーブチル O	0.8	200	P-7	10	ステアリン酸亜鉛	0.5	
比較例 4	MMA/NPGDMA/B-1=53/12/35	100	パーヘキサ 22 パーロイル TCP パークミル D	12.0 2.0 1.6	250	P-8	20	ステアリン酸亜鉛	0.5	

MMA: メチルメタクリレート、NPGDMA: ネペンチル リンゴジ マタクリレート、EDMA: エチレン リンゴジ マタクリレート、TMPTMA: トリメチル リンゴジ マタクリレート

	(a) 成分と (b) 成分の混合物		硬 化 剤 (c)		無機充填剤		無機充填剤含有樹脂粒子		重合体粉末		内部構造型	
	組 成 (重量%)	添加量 (重量部)	種 類	添加量 (重量部)	添加量 (重量部)	添加量 (重量部)	含有樹脂粒子		種 類	添加量 (重量部)	種 類	添加量 (重量部)
実施例 7	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	KD-1	1.8	170	70	P-2	25	アクリル酸亜鉛	0.5		
実施例 8	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	KD-1	1.8	170	70	P-3	20	アクリル酸亜鉛	0.5		
実施例 9	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	パーヘキシルZ	1.8	170	70	P-4	15	アクリル酸亜鉛	0.5		
実施例 10	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	パーヘキシルZ	1.8	170	70	P-5	25	アクリル酸亜鉛	0.5		
実施例 11	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	KD-1	1.8	260	100	P-2	20	アクリル酸亜鉛	0.5		
実施例 12	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	パーヘキシルZ	1.8	170	70	P-6	35	アクリル酸亜鉛	0.5		
実施例 13	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	KD-1	1.8	170	70	P-7	50	アクリル酸亜鉛	0.5		
実施例 14	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	KD-1	1.8	170	70	P-8	40	アクリル酸亜鉛	0.5		
実施例 15	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	KD-1	1.8	220	100	-	-	アクリル酸亜鉛	0.5		
比較例 5	MMA/NPCDMA/EDMA/B-1=48/15/2/35	100	パーブチルZ	1.8	170	70	P-2	25	アクリル酸亜鉛	0.5		
比較例 6	MMA/ST/TMPTMA/B-1=20/15/25/40	100	パーブチルO	0.5	220	100	-	-	アクリル酸亜鉛	0.5		

MMA: 好熱性カルビト、NPCDMA: 叔ペンタメチルジメチルカルビト、EDMA: ジブチルジメチルカルビト、TMPTMA: トリブチルジメチルカルビト、ST: スチレン

[0137]

【表6】

	BMCの 増粘性	成 形 品 の 外 観						成型品の 線収縮率 (%)
		光沢	表面平滑性	インサートねじ 表側の白化	インサートねじ 表側のヒケ	肉厚変化部 表側の白化	肉厚変化部 表側のヒケ	
実施例 1	A	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0.75
実施例 2	A	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0.75
実施例 3	A	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0.74
実施例 4	B	◎	○	◎	◎	◎	◎	0.74
実施例 5	B	◎	○	◎	◎	◎	◎	0.75
実施例 6	B	◎	○	◎	◎	◎	◎	0.75
比較例 1	A	◎	◎	○	△	○	△	0.90
比較例 2	B	△	○	○	×	○	×	0.73
比較例 3	B	○	○	○	×	○	×	0.73
比較例 4	B	△	○	○	×	○	×	0.86

【0138】

【表7】

	BMCの 増粘性	成 形 品 の 外 観								成型品の 線収縮率 (%)
		光沢	表面平滑性	石目模様の 鮮明性	石目の 模様ムラ	インサートねじ 表側の白化	インサートねじ 表側のヒケ	肉厚変化部 表側の白化	肉厚変化部 表側のヒケ	
実施例 7	A	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0.73
実施例 8	A	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0.73
実施例 9	A	◎	◎	◎	◎	○+	◎	○+	◎	0.72
実施例 10	A	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	0.72
実施例 11	A	◎	◎	◎	◎	○+	◎	○+	◎	0.70
実施例 12	B	◎	○	○	○	○	◎	○	◎	0.74
実施例 13	B	◎	○	○	○	○	◎	○	◎	0.74
実施例 14	B	◎	○	○	○	○	◎	○	◎	0.74
実施例 15	B	◎	○	○	○	○	◎	○	◎	0.74
比較例 5	A	◎	◎	◎	◎	○	△	○	△	0.88
比較例 6	B	△	○	○	○	×	×	×	×	0.71

【0139】プレミックスの増粘性

A：混練後、直ちに増粘し、べたつきのない取扱性がある
好なプレミックスが得られた。B：混練後、室温で熟成して必要な粘度まで増粘させる
のに24時間以上要した。

【0140】成形品の光沢

◎：光沢が極めて高い。

○：光沢がある。

×：光沢がない。

【0141】成形品の表面平滑性

◎：ピンホールが全くなく、表面平滑性が極めて高い。

○：ピンホールが若干あるが、実用上問題ない。

【0142】成形品の石目の鮮明性

50 ◎：極めて鮮明で非常に意匠性に優れる。

31

○：石目がややぼやけているが、実用上問題ない。

【0143】成形品の石目の模様ムラ

◎：模様ムラが全くなく、非常に意匠性に優れる。

○：模様ムラが若干あるが、実用上問題ない。

【0144】インサートねじ表側の白化

◎：白化が全くなく、表側からインサートねじの位置が全く判らない。

○+：白化がなく、表側からインサートねじの位置がほとんど判らない。

○：白化がなく、よく見ると表側からインサートねじの位置が判るが、実用上問題ない。

×：白化がひどく、一見して表側からインサートねじの位置が判る。

【0145】インサートねじ表側のヒケ

◎：ヒケが全くなく、表側からインサートねじの位置が全く判らない。

△：ヒケが若干あり、表側からインサートねじの位置が判る。

×：ヒケがひどく、一見して表側からインサートねじの位置が判る。

【0146】肉厚変化部表側の白化

◎：白化が全くなく、表側から肉厚変化部の位置が全く判らない。

○+：白化がなく、表側から肉厚変化部の位置がほとんど判らない。

○：白化がなく、よく見ると表側から肉厚変化部の位置が判るが、実用上問題ない。

×：白化がひどく、一見して表側から肉厚変化部の位置が判る。

【0147】肉厚変化部表側のヒケ

32

◎：ヒケが全くなく、表側から肉厚変化部の位置が全く判らない。

△：ヒケが若干あり、表側から肉厚変化部の位置が判る。

×：ヒケがひどく、一見して表側から肉厚変化部の位置が判る。

【0148】

【発明の効果】以上の実施例からも明らかなように、硬化剤として特定の構造を有する過酸化物を用いることにより、成形品の線収縮率が低く、寸法安定性が良好であり、インサートねじの表側や肉厚変化部でのヒケ・白化の発生がない、成形加工性に優れたアクリル系樹脂組成物、および、アクリル系人工大理石の原料として有用なアクリル系プレミックスを得ることが可能になり、さらに、重合体粉末を用いることにより、高温成形に適し、成形加工性に優れた、アクリル系人工大理石の原料として特に有用なアクリル系SMC又はBMCを得ることが可能になり、さらに、これを用いて得られるアクリル系人工大理石は、生産性が高く、外観や寸法安定性に優れており、工業上非常に有益なものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例及び比較例で得られる成形品の形状を模式的に示したものである。

【符号の説明】

1 インサートねじ：φ9mm×11mm

P 幅：200mm

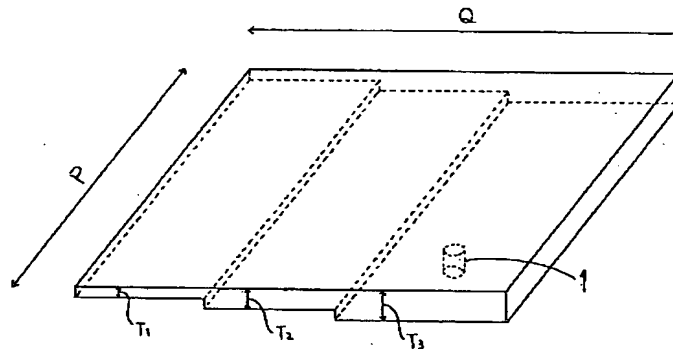
Q 長さ：200mm

T₁ 厚さ：5mm

T₂ 厚さ：10mm

30 T₃ 厚さ：15mm

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 F 220/18

C 0 8 F 220/18

// C 0 4 B 111:54

(72)発明者 岸本 祐一郎

愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番60号

三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内